

⑫ 公開特許公報 (A) 昭55-31802

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 47/00
21/00識別記号
府内整理番号
6613-4 J
6613-4 J⑬ 公開 昭和55年(1980)3月6日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 補強ゴム組成物の製造方法

⑬ 特 願 昭53-102746

⑬ 出 願 昭53(1978)8月25日

⑬ 発明者 佐々木一郎

市原市五井南海岸 8番の 1 宇部
興産株式会社高分子研究所内

⑬ 発明者 中島紘平

市原市五井南海岸 8番の 1 宇部
興産株式会社高分子研究所内

⑬ 発明者 石川英雄

市原市五井南海岸 8番の 1 宇部

⑭ 発明者 林順之助
市原市五井南海岸 8番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
浅野之彦
市原市五井南海岸 8番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
稻石種利
市原市五井南海岸 8番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
宇部興産株式会社

宇部市西本町 1 丁目12番32号

明細書

1. 発明の名称

補強ゴム組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

有機触媒中 1,2-ビドマジエンの存在下に 1,3-ブタジエンを重合した後、触媒を失活させて得られる高融点シンジオタクチッター-1,2-ポリブタジエンのスラリー状混合液とゴム溶液とを搅拌混合した後、シンジオタクチッター-1,2-ポリブタジエンとゴムとの固形混合物を分離取得することを特徴とする補強ゴム組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は高融点シンジオタクチッター-1,2-ポリブタジエンとゴムとからなる補強ゴム組成物の製造方法に関するものである。

従来ゴムの補強方法としては、ゴムにカーボンブラックを配合する方法や、ゴムに熱硬化性樹脂を配合する方法が公知である。第1の方法は、ゴムの補強効果が小さく、ゴムにカーボンブラックを多量配合して補強効果を高めようとすると、ゴ

ム配合物を加硫して得られる加硫物が脆くなるという欠点を有している。第2の方法は、加硫物の弹性率を高める効果が小さく、補強効果は小さいという欠点を有している。

また、この出願人は、既に補強効果の大きい新規なポリブタジエンの製造方法について特許出願している(特願昭45-117529号; 特公昭49-17666号)が、この方法は、補強されるゴムがシーザー-1,4-ポリブタジエンに限られる。この発明者は、従来公知のゴムの補強方法の有する欠点を改良すべく研究を行なった結果この発明を完成した。

この発明は、有機触媒中 1,2-ビドマジエンの存在下に 1,3-ブタジエンを重合した後、触媒を失活させて得られる高融点シンジオタクチッター-1,2-ポリブタジエンのスラリー状混合液とゴム溶液とを搅拌混合した後、シンジオタクチッター-1,2-ポリブタジエンとゴムとの固形混合物を分離取得することからなる補強ゴム組成物の製造方法に関するものである。

この発明の方法において使用される高融点シンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンのスラリー状混合液は、有機溶媒中公知の1,2-重合触媒、例えば特公昭47-14719892号、特公昭47-19893号、特開昭50-121379号、特開昭50-121380号、特開昭51-30890号、特開昭52-145490号、特開昭52-148584号、特開昭52-151382号、特開昭52-152486号の各公報および米国特許第4,051,308号の特許明細書に記載の触媒の存在下に1,5-ブタジエンを重合した後、触媒を失活させて得られる。

この発明の方法において、シンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンのスラリー状重合液を使用することが重要である。

これに対して、重合液から一旦分離、乾燥した粉末状のシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンを有機溶媒中に分散させた状態の分散液を使用して、補強効果の大きいゴム組成物を得るこ

とはできない。

前記のシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンは、融点が180℃以上、特に180~215℃の高融点のシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンであり、好ましくは還元比粘度(濃度:0.2g/100cc)のテトラリン溶液155℃)が0.5~4、特に好ましくは0.8~3.0のシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンである。

シンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンとして触点が上記下限より低いシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンを使用すると、このシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンを使用して得られるゴム組成物の補強効果が小さいので好ましくない。

前記の有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、クロルベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素、塩化メチレンのようなハロゲン化脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような環状族炭化水素を

挙げることができる。

触媒を失活させる方法としては、1,5-ブタジエンを重合して得られる重合生成混合液に、塩化水素ガスを吹込む方法や、塩酸または硫酸を加えて攪拌混合する方法などを挙げることができる。

塩化水素の量は、使用した触媒成分の有機アルミニウム化合物と有機コバルト化合物の合計量1ミリモル当り1.1~7.0ミリモルが好ましい。

前記スラリー状重合液中のシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンの濃度は、1~15重量%、特に4~10重量%が好ましい。

この発明の方法において使用されるゴム溶液としては、シス-1,4-ボリブタジエン、シス-1,4-ボリイソブン、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン3成分共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、イソブタレン-イソブレン共重合ゴムなどの合成ゴムや天然ゴムの1種または2種以上を有機溶媒にて溶解させたものを挙げることができる。

前記ゴムとして油脂ゴムを使用することもできる。油脂ゴム用の油としては、沸点が前記の有機溶媒の沸点以上のものを使用する必要がある。

ゴム溶液をつくるための有機溶媒としては、前記の重合用有機溶媒を使用することができる。

ゴム溶液中のゴムの濃度は、1~20重量%、特に5~15重量%が好ましい。

前記のスラリー状重合液とゴム溶液とを、好ましくはシンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンとゴムとの割合(シンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエン:ゴム)が重量比で5:9.7~4.0:6.0、特に好ましくは5:9.5~2.0:8.0となる割合で、好ましくは1.0~7.0℃で、それ自体公知の方法で攪拌混合した後、公知の分離方法により、例えば、混合液をスチーミングして未反応の1,5-ブタジエンおよび有機溶媒を蒸発除去する方法や、混合液をメタノールなどのゴムの難溶性有機溶媒中に投入して固形物を析出分離する方法により、シンジオタクチッター-1,2-ボリブタジエンとゴムとの固形混合物である補強

ゴム組成物を得ることができる。

この発明の方法により得られるゴム組成物は、従来、天然ゴムや合成ゴムに用いられている公知の配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、補強材、充填材、老化防止剤、脂肪、ブロセッセオイル等を配合し、それ自体公知の方法で混練し、成形、加硫して任意のゴム製品とすることができます。また、油墨用の油と混練して、油墨ゴム製品も製造できること。

この発明の方法によって得られたゴム組成物から得られるゴムは、特に引張強度および屈曲曲率特性が大きいので、チッピングの起き難いタイヤ製品にことができる。また、前記ゴムは弹性率が大きいのでタイヤのビートスライヤーゴムに適している。

またこの発明の方法によって得られたゴム組成物を天然ゴムや合成ゴムとブレンンドして使用することもできる。

次に実施例、参考例および比較例を示す。実施例、参考例および比較例において、シンジオタク

タマー-1,2-ボリブタジエンの融点は、自記差動熱計(D S C)による突然曲線のビーカ温度によって決定した。

ゴム組成物の加硫物の物性は J I B K-6501 に従って測定した。ただし、引張強度は、前記の規格において、B型試験片を使用して測定した。また屈曲曲率特性は、屈曲長さが 2 m から 1.5 m に達するに要する屈曲回数で示した。

実施例 1

空素ガス置換した内容積 2 l のガラス製セパラブルフラスコに、脱水タロルベンゼン 7.9 g を加え、1,3-ブタジエン 13.0 g を溶解した溶液を加え、さらにコバルトアセチルアセトナート 0.1 g およびトリエチルアルミニウム 0.05 g を加え、ついで二硫化炭素 0.075 g を加えた後、攪拌下に 3.2 °C で 30 分間 1,3-ブタジエンを重合した。得られた重合生成混合液に塩化水素ガス 0.1 g を吹込み触媒を失活させた。得られたスラリー状混合液中に存在するシンジオタクタッター-1,2-ボリブタジエンは 6.0 g であり、このシンジオタク

タマー-1,2-ボリブタジエンの、融点は 1.98 °C であり、遷元比粘度 (η_{sp}/c) は 1.2 であった。このシンジオタクタッター-1,2-ボリブタジエンのスラリー状混合液の一部 (シンジオタクタッター-1,2-ボリブタジエン 2.2 g 合有) を、ムーニー粘度 5.0 N L_{1,0} のシスター-1,4-ボリブタジエン 1.78 g をベンゼン 2.000 ml に溶解させた溶液に加えて、2.5 °C で 30 分間攪拌混合した後、ステーミングにより未反応の 1,3-ブタジエンとベンゼンおよびタロルベンゼンを蒸発除去して、固形の混合物を得た。この固形混合物を 3.0 °C で減圧乾燥して、ゴム組成物 2.000 g を得た。

得られたゴム組成物を使用し、下記の配合に従ってロール配合した配合物を 1.50 °C で 4.0 分間加硫した。

配合

ゴム組成物	1.00 部
オイル (エッソ B ₁ (ナフテン系ブロセッセオイル))	1.0 部
酸化亜鉛	5 部
ステアリン酸	2 部

老化防止剤 (フェニル-β-ナフチルアミン)

1 部 H A F 級カーボン 5.0 部

加硫促進剤 Q 2 (シクロヘキシル-ベンゾチア

ジルスルフェンアミド) 1 部

硫黄 1.5 部

得られたゴム組成物の加硫物の物性を第 1 表に示す。

参考例 1

実施例 1 の配合においてゴム組成物のかわりに参考例 1 で使用したと同じ種類のシスター-1,4-ボリブタジエンを使用した場合は、実施例 1 の配合にしたがって配合したものと、1.50 °C で 4.0 分間加硫した加硫物の物性を第 1 表に示す。

比較例 1

実施例 1 に記載されている 1,3-ブタジエンの重合条件と同じ条件で 1,3-ブタジエンの重合を行なった。得られた重合生成混合液を、2.6-ジ酸 5 プテル-4-メチルフェノールを含む 2 l のメタノールに加え、シンジオタクタッター-1,2-ボリブタジエンを析出触媒させた。このシンジオ

タクチャック-1,2-ポリブタジエンをメタノールで洗浄し、次に30℃で減圧乾燥して粉末状のシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエン6.0gを得た。このシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエンの、融点は19.8℃であり、還元比粘度は1.2であった。このシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエン5.9と実施例1で使用したムード粘度3.0mL_{1,4}のシス-1,4-ポリブタジエン4.0gとを、ブランペーダーを用いて180℃で5分間ドライプレンドして得たゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で4分間加熱した加硫物の物性を第2表に示す。

比較例2

比較例1に記載されている条件と同じ条件で製造した粉末状のシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエン2.9gをベンゼン3.0mL中に分散した分散液を、実施例1で使用したのと同じ種類のシス-1,4-ポリブタジエン1.78gをベンゼン2.0mLに溶解させた溶液に加えて、25℃で

60分間攪拌混合した後、スチーミングによりベンゼンを蒸発除去して、固形混合物を得た。この固形混合物を30℃で減圧乾燥して、ゴム組成物2.0gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを150℃で40分間加熱した加硫物の物性を第2表に示す。

実施例2

実施例1において、脱水ベンゼンを8.4mL、1,3-ブタジエンを9.5g、コバルトオクタエートを0.138g、トリニチルアルミニウムを0.912g、二硫化炭素を1.52gを使用し、40℃で120分間攪拌混合した後は実施例1と同様にしてスラリー状重合液中のシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエンは3.71gであり、このシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエンの、融点は2.0℃であり、還元比粘度は1.8であった。このシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液の一部(シンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエ

ン2.9g含有)を、実施例1で使用したのと同じ種類のシス-1,4-ポリブタジエン1.78gをベンゼン2.0mLに溶解させた溶液に加え、実施例1と同様にしてゴム組成物2.0gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加熱した加硫物の物性を第1表に示す。

比較例3

実施例1において、脱水ベンゼンを6.9mL、1,3-ブタジエンを19.0g、コバルトオクタエートを0.104g、トルナトリウムアルミニウムを0.171g、二硫化炭素を0.0076gを使用し、50℃で120分間攪拌混合した後は実施例1と同様にしてスラリー状重合液を製造した。スラリー状重合液中のシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエンは2.5gであり、このシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエンの、融点は17.0℃であり、還元比粘度は0.28であった。このシンジオタクチャック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液の一部(シンジオタクチャック-1,2-

ポリブタジエン2.9g含有)を、実施例1で使用したのと同じ種類のシス-1,4-ポリブタジエン1.78gをベンゼン2.0mLに溶解させた溶液に加え、実施例1と同様にしてゴム組成物2.0gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加熱した加硫物の物性を第2表に示す。

実施例3

実施例1において、ゴム溶液としてシス-1,4-ポリブタジエンのベンゼン溶液に代えて、スチレン-1-ブタジエン共重合ゴム(日本合成ゴム製、商品名BR1500)1.78gをベンゼン2.0mLに溶解させた溶液を使用した後は実施例1と同様に実施してゴム組成物2.0gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加熱した加硫物の物性を第1表に示す。

実施例4

実施例1において、ゴム溶液としてシス-

一ポリブタジエンのベンゼン溶液に代えて、ムー
ニー粘度 6.5 M₁₊₄ のシス-1,4-ポリイソブ
レン 178 g をベンゼン 200 g に溶解させた
溶液を使用した他の実施例 1 と同様に実施してゴ
ム組成物 200 g を得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例 1
の配合にしたがって配合したものを、150°Cで
40 分間加硫した加硫物の物性を第 1 表に示す。

実施例 5

実施例 1 において、ゴム溶液としてシス-1,4
-ポリブタジエンのベンゼン溶液に代えて、ムー
ニー粘度 5.0 M₁₊₄ の聚醚天然ゴム 178 g
をベンゼン 200 g に溶解させた溶液を使用し
た他の実施例 1 と同様に実施してゴム組成物 200
g を得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例 1
の配合にしたがって配合したものを、150°Cで
40 分間加硫した加硫物の物性を第 1 表に示す。

表
第 1 表

序号	補強ゴム組成物	加硫物の物性						
		ゴム 混 合 比 重 g/cm ³	混 合 量 g	硫 化 量 g	100% モジュラス (Kg/cm ²)	引張強度 (Kg/cm ²)	伸 び (%)	引裂強度 (Kg/cm)
実施例 1	シス-1,4- ポリイソブ レン 178 g + ポリ ブタジ エン 200 g	6.0	20	179	520	50	2100	15000
1	198	2.2	*	178	72	51	182	400
2	198	*	*	*	72	50	192	420
3	198	*	*	*	75	51	220	480
4	*	*	*	*	70	45	251	500
5	*	*	*	*	71	48	264	520

第 2 表

比較例	補強ゴム組成物				加硫物の物性				
	シス-1,4- ポリイソブ レン 200 g	ゴム 混 合 比 重 g/cm ³	硫 化 量 g	100% モジュラス (Kg/cm ²)	引張強度 (Kg/cm ²)	伸 び (%)	引裂強度 (Kg/cm)	屈曲 剛 性	
1	198	2.2	シス-1,4- ポリイソブ レン 178 g	67	51	145	320	51	11,000
2	198	*	*	*	68	35	106	270	47
3	170	*	*	*	67	31	165	450	52